

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-098850

(43)Date of publication of application : 11.04.1990

(51)Int.CI.

G11B 11/10

C23C 14/14

H01F 41/18

(21)Application number : 63-251216

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing :

05.10.1988

(72)Inventor : YAMADA TAKASHI

MATSUBAGUCHI SATOSHI

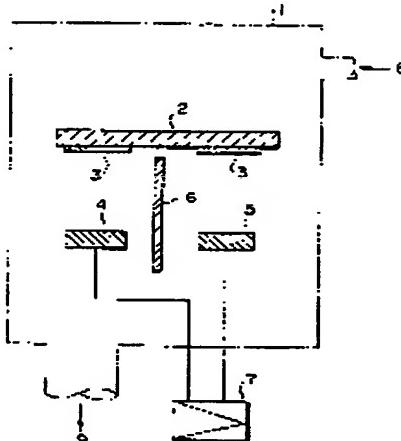
KASHIWATANI MAKOTO

(54) PRODUCTION OF MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the magneto-optical recording medium which has excellent preservable durability and is less deteriorated in magneto-optical characteristics and C/N with age by forming a recording layer consisting of alternately laminated films of thin transition metal films and rare earth metals by two-dimensional simultaneous sputtering on a substrate which passes over both targets.

CONSTITUTION: A substrate holder 2 is rotated over the transition metal target 4 of $\leq 1,500$ ppm oxygen content and the rare earth metal target 5 of $\leq 1,500$ ppm oxygen content which are disposed in parallel to face the substrate holder 2. A shielding plate 6 is disposed between the transition metal target 4 and the rare earth metal target 5 so that the mingling of the sputtered transition metal atoms and the rare earth metal atoms is prevented. The transition metal 4 and the rare earth metal 5 are connected to an electric power source 7 and prescribed electric power is impressed to these targets to form the thin transition metal film and the thin rare earth metal film on the substrate 3 thereby forming the recording layer of alternately laminated films. The deterioration in the characteristics, more particularly coercive force and squareness of the magneto-optical recording medium which age is lessened in this way and the change in the recording and reproducing characteristics such as the C/N with age is decreased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-98850

⑬ Int. Cl.⁵G 11 B 11/10
C 23 C 14/14
H 01 F 41/18

識別記号

府内整理番号

A 7426-5D
8722-4K
7354-5E

⑭ 公開 平成2年(1990)4月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光磁気記録媒体の製造方法

⑯ 特願 昭63-251216

⑰ 出願 昭63(1988)10月5日

⑱ 発明者 山田 隆 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム
株式会社内

⑲ 発明者 松葉口 敏 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム
株式会社内

⑳ 発明者 柏谷 誠 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム
株式会社内

㉑ 出願人 富士写真フィルム株式
会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明細書

1. 発明の名称 光磁気記録媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

遷移金属ターゲット及び希土類金属ターゲット
中の酸素含有量が夫々 1,500 ppm 以下であつて、且つ該遷移金属ターゲット中の酸素含有量と
該希土類金属ターゲット中の酸素含有量の差が 1
000 ppm 未満であるターゲットを使用して該
遷移金属ターゲットからのプラズマと該希土類金
属からのプラズマとが混ざり合わないようして該
遷移金属ターゲットと該希土類金属ターゲットを空
間的に配置し、両ターゲット上を通過する基板上
に、2元同時スパッタによって、遷移金属薄膜及
び希土類金属薄膜の交互積層膜からなる記録層を
形成する光磁気記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光磁気記録媒体に関し、特に遷移金
属薄膜と希土類金属薄膜との交互積層膜よりなる
記録層を有する光磁気記録媒体の光磁気特性及び

C/N の経時劣化の改良に関する。

〔従来技術の及びその問題点〕

近年、光磁気記録媒体は、レーザー光による書き込み読み出し可能光磁気ディスクとして大容量
データファイル等に広く利用されている。

この光磁気記録媒体は、ガラス、プラスチック
等の透明基板上にスパッタ法等の方法によりエン
ハンス層、記録層、保護層、接着層等を夫々数
10 Å乃至数数 10 nm の厚さで設けた多層構造の
層を有する。

光磁気効果を示す前記記録層には希土類金属と
遷移金属の合金の單一層若しくは前記希土類金属
の薄膜と前記遷移金属の薄膜を夫々数 Å 乃至数
10 Å の厚さで交互に少なくとも 2 層以上積層した
層が使用されている。特に後者の希土類金属の薄
膜と遷移金属の薄膜とを交互に積層した記録層は、
各薄膜層間の磁気的相互作用の効果で前者の合金
の單一層に比べて磁化量、保磁力、光磁気効果
(カーブ効果) に優れ又その特性を制御し易いとい
う利点があり、特開昭61-108112号公報、

特開平2-98850 (2)

特開昭59-217247号公報、特開昭62-26639号公報、特開昭62-71041号公報、特開昭62-128041号公報及び特開昭62-137733号公報等に開示されている。

なかでも、Tbの薄膜とFeCo合金の薄膜を交互積層した記録層を有する光磁気記録媒体は、最も優れた特性を示す。ところが、特に希土類金属は非常に酸化され易いためこの記録層は経時で劣化しやすくHcやC/Nが経時するに従つて次第に低下するという問題があつた。

この問題を改良する為に様々な方法が提案されており例えば特開昭62-293537号公報に開示位されているように希土類遷移金属中にPtやCr等の金属を添加する方法、例えば特開昭62-287533号公報、特開昭59-121368号公報、特開昭60-80144号公報に開示されているように希土類遷移金属薄膜の上下に誘電体の薄膜の保護層を設ける方法等がある。

しかしながら、いずれの方法においても他の金属の添加の効果と光磁気特性とを両立させるのが

困難であつたり、また保護層上のビンホールから腐食が発生したり、保護層をあまり厚くするとクラックが発生したり、密着力が低下したり、また反りが生じる等の問題が発生した。

その他、上記の希土類金属と遷移金属の合金の单一層の記録層の場合には、特開昭63-32748号公報や特開昭63-32750号公報に開示されているように記録層中のアルゴンや酸素の含有量を抑える方法も提案されている。

しかし、光磁気記録特性がより優れた希土類金属の薄膜と遷移金属の薄膜とを交互に積層した記録層においてはこの特性の経時劣化を改良するため充分な方法はまだみられない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記の従来技術の問題に鑑みなされたものであり、特に保存耐久性の優れた光磁気特性及びC/Nの経時劣化の小さい光磁気記録媒体を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記本発明の目的は、遷移金属ターゲット及び

希土類金属ターゲット中の酸素含有量が夫々1.500 ppm以下であつて、且つ該遷移金属ターゲット中の酸素含有量と該希土類金属ターゲット中の酸素含有量の差が1000 ppm未満であるターゲットを使用して該遷移金属ターゲットからのプラズマと該希土類金属からのプラズマとが混ざり合わないように該遷移金属ターゲットと該希土類金属ターゲットを空間的に配備し、両ターゲット上を通過する基板上に、2元同時スパッタによつて、遷移金属薄膜及び希土類金属薄膜の交互積層膜からなる記録層を形成する光磁気記録媒体の製造方法によつて達成される。

本発明の光磁気記録媒体の製造方法においては、遷移金属ターゲット及び希土類金属ターゲット中の酸素含有量が1.500 ppm以下と少ないので、その記録層を構成する遷移金属薄膜及び希土類金属薄膜の各1層/層における平均酸素含有量が2.0原子%以下と非常に少なくすることができるので、記録層自身が酸化してしまい記録層内部からの特性が劣化するようなことが従来の光磁

気記録媒体に比べて起らりにくく。さらに、前記遷移金属ターゲット中の酸素含有量と前記希土類金属ターゲット中の酸素含有量との差が1000 ppm未満であるので前記遷移金属薄膜と前記希土類金属薄膜における酸素含有量の差を小さくすることができるので各薄膜間での酸素の拡散例えば希土類金属膜から遷移金属薄膜への酸素の拡散等も起らりにくくなつておりそれが記録層の特性の経時劣化をより一層改善するものとみられる。

さらに、前記遷移金属薄膜と前記希土類金属薄膜との間ににおける酸素原子の拡散を抑えると共に遷移金属薄膜と希土類金属薄膜の境界での組成的、構造的な経時変化をも抑え、経時にともなう酸化の進行も防止することができる。特に、薄膜の境界における組成的、構造的経時変化は記録層の光磁気特性に大きく影響するので、本発明のように遷移金属薄膜と希土類金属薄膜中の平均酸素含有量の差をできるだけ小さくすることが重要と考えられ、そのために上述のようにターゲット中の酸素含有量の差を小さくしたことが本発明の目的を

特開平2-98850 (3)

効果的に達成できることになつたと考えられる。

本発明の光磁気記録媒体の製造方法においては、 \pm 元同時スパッタ法により遷移金属薄膜と希土類金属薄膜とが交互に積層された記録層を基板上に形成するが、その際遷移金属ターゲットから発生するプラズマと希土類金属ターゲットから発生するプラズマとが混ざり合わないように両ターゲットの空間的配置を考慮する必要がある。通常、基板とターゲットとの距離及び両ターゲット間の距離の双方をスパッタ条件を勘案してコントロールすることによりなされる。また、両ターゲット間に遮蔽板を設けることも有効である。

さらに、本発明の目的を有効に達成するために、スパッタ室内の初期真空中度を 1×10^{-6} Torr以下にした後にスパッタを行うことが好ましい。

本発明の光磁気記録媒体の製造方法は、例えば第1図に示す装置を用いて \pm 元同時スパッタ法により行うことができる。排気口よりスパッタ室ノ内の排気を行い、初期真空中度を 1×10^{-6} Torr以下にした後にアルゴンガス等の不活性

ガスをガス導入口より所定の量導入する。別途回転基板ホルダーエ上に複数枚の基板3をセットしておき、前記基板ホルダーエと相対して平行に配設されている酸素含有量が 1500ppm 以下である遷移金属ターゲット4及び酸素含有量が 1500ppm 以下である希土類金属ターゲット5の上を前記基板ホルダーエを回転させる。前記遷移金属ターゲット4と前記希土類金属ターゲット5の間には遮蔽板6が前記基板ホルダーエ及び前記遷移金属ターゲット4及び前記希土類金属ターゲット5と直交するように且つ前記基板ホルダーエの中心線が通る付近に配設され、スパッタリングされる遷移金属原子と希土類金属原子とが混じり合わないようになつてある。前記遷移金属ターゲット4及び希土類金属ターゲット5は夫々電源7に接続されており夫々所定の電力を印加して前記基板3上に遷移金属薄膜及び希土類金属薄膜を形成し、交互積層膜の記録層を形成する。

本発明の光磁気記録媒体を得るために \pm 元同時スパッタ法で使用する前記遷移金属ターゲット及

び前記希土類金属ターゲットの酸素含有量は 1500ppm であり、望ましくは、 1000ppm 以下である。酸素含有量が多くなると記録層の角型性が低下して、C/Nの高い光磁気記録媒体が得られなくなる。

また、前記遷移金属ターゲットと前記希土類金属ターゲットの酸素含有量の差が 1000ppm 未満望ましくは、 500ppm 未満である。この酸素含有量の差が大きいと経時での保磁力の変化が大きくなつて光磁気記録媒体の記録再生特性が低下してしまう。

このようなターゲットを得る方法としては、例えば、酸化物自由エネルギーの大きなカルシウム等中で溶融、還元をするカルシア還元法やフッ化物還元法等が有効である。

本発明の方法によつて得られる光磁気記録媒体の記録層を構成する前記遷移金属薄膜及び前記希土類金属薄膜中における平均酸素含有量は、オージェ電子分光法(AES)で測定した値のことである。

本発明の光磁気記録媒体の記録層を構成する遷移金属薄膜及び希土類金属薄膜の各々の厚さは、通常 3 乃至 30nm 厚さは通常の範囲が好ましい。この範囲より小さいと、ノードの厚さが 1nm 以下の層となつて優れた磁気特性が得られなくなり、逆に大きくなつても垂直磁気異方性が劣化してしまふ好ましくない。

本発明における前記遷移金属薄膜用素材としては、Fe, Co, Ni等の単体もしくは合金が用いられる。中でもFe-Co合金が好ましい。前記希土類金属薄膜用の素材としては、Tb, Gd, Dy, Nd, Pr等の単体もしくは合金が用いられ、中でも特にTb, Gd-Tb, Nd-Dy等が好ましい。

本発明の方法によつて得られる光磁気記録媒体の記録層の耐腐食性をさらに高めるために遷移金属ターゲット、希土類金属ターゲットの双方もしくはいずれかにCr, Ti, Pt, Al等の金属を添加することもできる。

また、本発明の光磁気記録媒体においては記録

特開平2-98850 (4)

層の上下に誘電体の保護層を設けて耐久性や光磁気特性を高めることができる。該誘電体としては AlN , SiO , SiO_2 , SiNx , SiAlON 等が用いられ、中でも SiNx , SiAlON が望ましい。この誘電体保護層の厚さとしては通常 0.0 乃至 20.0 である。

本発明の方法で使用する前記基板としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、エポキシ、ガラス等を用いることができるが、特に樹脂基板中でもポリカーボネートが望ましい。

以下の実施例によつて、本発明の新規な特徴及び効果を説明する。

【実施例】

スペッタ室内の基板ホルダーに予め SiNx の誘電体保護層が $1.000 \mu\text{m}$ の厚さで成膜されている 1.306 、厚さ $1.2 \mu\text{m}$ のポリカーボネート基板を 4 枚設置し遷移金属ターゲットとして $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ を希土類金属ターゲットとして Tb を配しておき、スペッタ室の真空中度が $1.2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ になるまで排気した。次に、アルゴンガ

TM-B 3.00 ppm

TM-C 6.00 ppm

TM-D 13.00 ppm

TM-E 20.00 ppm

第 2 表(希土類金属ターゲット)

RE-A 3.00 ppm

RE-B 7.00 ppm

RE-C 14.00 ppm

RE-D 22.00 ppm

RE-E 36.00 ppm

以上のようにして得られた各試料につき、その保磁力 H_c 、角型比 Γ 及び C/N を測定した。なお、経時劣化特性を評価するために、各試料を $100^{\circ}\text{C} 90\% \text{RH}$ の条件にある恒温恒湿槽の中に 1000 時間放置した直後の特性を測定しその変化をみた。

H_c は、カーヒステリシスループトレーサーにより測定した。

C/N は、 1800 rpm 、 $f_c = 3.7 \text{ MHz}$ 単一周波数記録、内周 30 mm の半径位置で測定

スをスペッタ室内に導入して $5.0 \times 10^{-3} \text{ m Torr}$ とした。このとき使用したアルゴンガスの純度は 99.9999% であつた。

次いで、前記遷移金属ターゲットに直流 3.70 W の電力をまた前記希土類金属ターゲットには交流 7.50 W の電力を印加して前記基板ホルダーを回転させて、前記基板の上に予め成膜された前記誘電体保護層の上に遷移金属薄膜及び希土類金属薄膜の交互積層膜の記録層を形成した。

記録層の全厚は $1.000 \mu\text{m}$ であり、X線回折法で測定した積層周期は 3.0 nm であつた。

次いで、更にその上に SiNx の誘電体保護層をスペッタ法で厚さ $1.000 \mu\text{m}$ 成膜して、光磁気記録媒体の試料を各枚づつ得た。

前記遷移金属ターゲット及び前記希土類金属ターゲットとして、第 1 表及び第 2 表に示すように酸素含有量が夫々異なる各 5 種類のターゲットを使用した。

第 1 表(遷移金属ターゲット)

TM-A 1000 ppm

した。

以上のようにして得られた各光磁気記録媒体の試料の測定結果を第 3 表に示す。

第 3 表

試料	ターゲット	初期			放置直後				
		TM	RE	C/N	Hc	Γ	C/N		
1	B	A	50	12	1	50	12	1	本発明
2	C	A	50	11	1	49	11	1	本発明
3	D	A	48	8	1	46	50.7	比較例	
4	A	C	50	10	1	47	70.8	比較例	
5	D	C	49	9	1	48	70.9	本発明	
6	E	C	47	50.8	41	20.6	比較例		
7	A	D	48	8	1	45	60.8	比較例	
8	E	D	46	60.8	40	40.3	比較例		
9	C	B	49	7	1	49	7	1	本発明
10	A	E	47	70.9	43	40.6	比較例		

【発明の効果】

本発明の方法によつて、遷移金属薄膜と希土類金属薄膜との交互積層膜を記録層とする光磁気記録媒体の特性、特に保磁力、角型性の経時劣化を

特開平2-98850 (5)

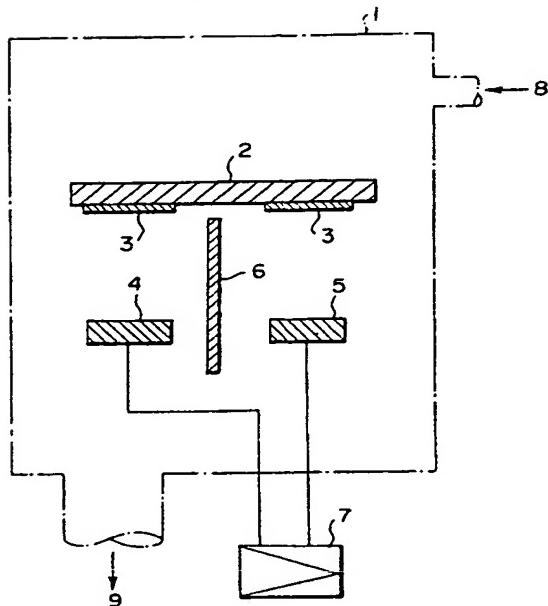
少なくすることができる、C/N等の記録再生特性の経時変化を小さくすることができる。これは、本発明の方法においても元同時スパツタ法において使用する遷移金属ターゲット及び希土類金属ターゲット中の酸素含有量を1300 ppm以下とし、且つ両ターゲット間の酸素含有量の差を100 ppm未満とすることの効果であることが分かつた。

4. 図面の簡単な説明

- 1 — スパツタ室
- 2 — 基板ホルダー
- 3 — 基板
- 4 — 遷移金属ターゲット
- 5 — 希土類金属ターゲット
- 6 — 遮蔽板

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

第一図



手続費者有正書等(方式)

6. 補正の内容

明細書を下記の通り補正する。

- 1) 明細書第15頁9行目と10行目の間に
「第1図は、本発明の光磁気記録媒体の製造方法で使用
する光磁気記録媒体の製造装置をあらわす図である。」
を挿入する。

特許出願人 平成元年2月6日
特許庁長官印

1. 事件の表示

昭和63年特許願第251216号

2. 発明の名称

光磁気記録媒体の製造方法



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 肇

連絡先 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (03)2527

4. 補正命令の日付 平成1年1月31日 (発送日)

5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

特開平2-98850 (6)

手 続 補 正 書

平成1年1月17日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和63年特願第25/216号

2. 発明の名称 光磁気記録媒体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第9頁13行目の

「酸化物」の後に
「生成」

を挿入する。

2) 第10頁3行目の

「厚さは通常の範囲」を
「であること」

と補正する。

3) 第12頁1行目の

「m」

を削除する。

4) 第14頁6行目の

「C/N Hc Γ C/N Hc」を
「C/N(dB) Hc(KOe) Γ C/N(dB)
Hc(KOe)」

と補正する。

5) 第11頁6行目の

「2000」の後に
「A」

を挿入する。

6) 第11頁11行目の

「特徴」を
「効果」

と補正する。

7) 第12頁16行目の

「第1表及び第2表」を
「以下」

と補正する。

8) 第12頁19行目の

「第1表」

を削除する。

9) 第13頁5行目の

「第2表」

を削除する。

10) 第14頁3行目の

「第3表」を

「以下」

と補正する。

11) 第14頁4行目の

「第3表」を

「(測定結果)」

と補正する。

12) 第14頁7行目の

「本発明」を

「実施例」

と補正する。

13) 第14頁8行目の

「本発明」を

「実施例」

と補正する。

14) 第14頁11行目の

「本発明」を

「実施例」

と補正する。

15) 第14頁15行目の

特開平2-98850(7)

「本発明」を
「実施例」
と補正する。